

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026709
(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl. C08L 67/00
C09D167/00
C09J167/00

(21)Application number : 10-196849 (71)Applicant : UNITIKA LTD
(22)Date of filing : 13.07.1998 (72)Inventor : FUJITA EIJI
MIYAGAWA TETSUYA
SHIBA YOSHITO
JO SEIKA
SHIRASAWA DAISUKE

(54) POLYESTER RESIN AQUEOUS DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous dispersion useful as a binder component for coatings, adhesives, inks, fiber-treating agents, paper coating materials, coating materials, or the like, by compounding a polyester resin, a basic compound, an organic solvent, and water.

SOLUTION: This aqueous dispersion substantially comprises (A) a polyester resin substantially comprising a polybasic acid component and a polyhydric alcohol component and having an acid value of 8-40 mgKOH/g and a weight-average mol.wt. of $\geq 9,000$ or a relative viscosity of ≥ 1.20 , (B) a basic compound, (C) an amphiphilic organic solvent having a plasticizing ability for the component A in an amount of 0.5-10 wt.%, based on the polyester resin aqueous dispersion, (D) water, and has a 750 nm light transmittance of 5-85%. Therein, the polyester resin particles are homogeneously dispersed in the aqueous medium. 50 mol.% or more of the total acid components constituting the component A preferably comprise aromatic polybasic acids, and the alcohol component comprises preferably ethylene glycol and/or neopentyl glycol.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26709

(P2000-26709A)

(43)公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 67/00
C 0 9 D 167/00
C 0 9 J 167/00

識別記号

F I
C 0 8 L 67/00
C 0 9 D 167/00
C 0 9 J 167/00

テマコード⁸(参考)
4 J 0 0 2
4 J 0 3 8
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平10-196849

(22)出願日

平成10年7月13日 (1998.7.13)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 藤田 英二

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 宮川 徹也

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 志波 賢人

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂水分散体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂が本来有する加工性、耐傷付き性、特に耐水性等の被膜性能に優れ、保護コロイド作用を有する化合物を用いなくても貯蔵安定性に優れたポリエステル樹脂水分散体の提供、及びこのような水分散体を特殊な設備や煩雑な操作を要せずに、容易に製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 特定のポリエステル樹脂の全部と塩基性化合物及びポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤の全部又は一部とを水媒体中に粗分散させ、攪拌下に残りの成分を加え、あるいは加えつつ、60℃及びポリエステル樹脂のガラス転移点のうちの高い方の温度以上で90℃以下に加熱し、この温度で粗大粒子がほぼなくなるまで攪拌を継続し、得られた水分散体にジェット粉碎処理を施して得られるポリエステル樹脂水分散体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分（A）～（D）より実質的に構成されており、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散しており、750 nmの光透過率が5～85%であることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体。

（A）多塩基酸成分、多価アルコール成分より実質的に構成され、酸価が8～40 mg KOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂。

（B）塩基性化合物。

（C）ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%。

（D）水。

【請求項2】 ポリエステル樹脂を構成する全酸成分の50モル%以上が芳香族多塩基酸であり、アルコール成分が主としてエチレングリコール及び／又はネオペンチルグリコールである請求項1記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項3】 ポリエステル樹脂を構成する全酸成分の65モル%以上がテレフタル酸である請求項1又は2記載のポリエステル樹脂水分散体。

【請求項4】 ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤が、下記の条件を満足するものである請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂水分散体。

（1）分子中に、炭素原子が直接4個以上結合した疎水性構造を有すること。

（2）分子末端に、ポーリング（Pauling）の電気陰性度が3.0以上の原子を1個以上含有する置換基を有し、該置換基中の電気陰性度が3.0以上の原子と直接結合している炭素原子の¹³C-NMR（核磁気共鳴）スペクトルのケミカルシフトが、室温、CDCI₃中で測定した場合に50 ppm以上であるような極性の置換基を有すること。

【請求項5】 下記に示す工程（a）～（d）を経て、下記成分（A）～（D）より実質的に構成されており、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散している水分散体を得ることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体の製造方法。

（a）分散工程：成分（A）の全部、成分（B）及び（C）の全部又は一部、さらに成分（D）を仕込み、成分（A）を水媒体中に粗分散させる。

（b）加熱工程：成分（B）及び（C）の残りがあつたら、攪拌下にこれを水媒体中に加え、あるいは加えつつ、60°C及び成分（A）のガラス転移温度のうちの高い方の温度～90°Cに加熱する。

（c）水性化工程：成分（B）及び（C）の残りがあつたら、これを水媒体中に加え、あるいは加えつつ、加熱工程で達した温度で、ポリエステル樹脂の粗大粒子がほ

ぼなくなるまで攪拌する。

（d）ジェット粉碎工程：水性化工程で得られたポリエステル樹脂水分散体を高圧下で細孔より高速で噴出させ、該水分散体中の樹脂粒子を機械的エネルギーでさらに細粒化する。

（A）多塩基酸成分、多価アルコール成分より実質的に構成され、酸価が8～40 mg KOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂。

（B）塩基性化合物。

（C）ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%。

（D）水。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、接着剤、インキ、繊維処理剤、紙塗工剤や各種コーティング剤のバインダー成分として有用なポリエステル樹脂水分散体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】実質的に多塩基酸成分と多価アルコール成分より成る高分子量のポリエステル樹脂（いわゆるオイルフリーアルキド樹脂）は、繊維、フィルムや各種成形材料として使用されているばかりでなく、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等の分野においても、良好な顔料分散性、形成される被膜の優れた加工性、耐薬品性、耐候性、各種基材への密着性等により、各種のバインダー成分として大量に使用されている。かかる高分子量ポリエステル樹脂において、その酸成分として芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸成分を含有する場合には、これより形成される被膜の他の物性を犠牲にすることなく、被膜の加工性、耐水性、耐薬品性、耐候性を向上させることができることは良く知られている。

【0003】しかし、全酸成分に占める芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸成分の割合が増加するに従い、ポリエステル樹脂は汎用の有機溶剤に高濃度で安定に溶解しなくなるため、液状で賦形することができず、このことがかかる樹脂の使用に著しい制限を加える原因となつていた。従って、かかる樹脂の高濃度での「液状化」技術の開発が長年にわたって望まれているところであった。

【0004】一方、近年の環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境の改善の立場から、有機溶剤による樹脂の「液状化」を水媒体による「液状化」、すなわち、水性化に代替する動きが活発である。ポリエステル樹脂においても同様であり、芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を酸成分として多量に含有する高分子量ポリエステル樹脂については、優れた性能を有する被膜を形成するだけでなく、かかる樹脂骨格は耐加水分解性

に優れることから、この樹脂から得られる水分散体はその貯蔵安定性にも優れることが期待される。

【0005】高分子量ポリエステル樹脂の水性化法としては、(a)樹脂を有機溶剤に溶解するか、或いは、溶融して液状化し、これを水媒体中に高速剪断を加えながら添加することで微粒子化し、界面活性剤のような分散安定剤の助けを借りて分散安定化させる方法がある(強制乳化法)。しかし、この方法では樹脂自体が疎水性であるため、生成した微粒子の分散安定化のためには低分子量の親水性化合物を多量に使用しなければならず、形成される被膜が耐水性に著しく劣るという問題がある。また、(b)特公昭59-30186号公報、特公昭60-1334号公報、特公昭61-58092号公報、特公昭62-19789号公報、特公昭62-21380号公報、特公昭62-21381号公報等には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸のようなスルホン酸金属塩基を有するモノマー成分を用いてポリエステル樹脂を合成し、樹脂中に強力な親水基であるスルホン酸金属塩基を導入し、これにより水性化を達成させる方法が開示されている。この方法によれば、親水基が樹脂中に組み込まれるために、少量の親水基でも水性化が容易になるものの、乾燥後の被膜中に前記のイオン性基がそのまま残存するため、被膜の耐水性、耐食性、耐薬品性等が十分でないという問題がある。

【0006】これに対して、(c)高酸価のポリエステル樹脂を合成し、樹脂中のカルボキシル基を、有機アミン化合物のような揮発性の塩基性化合物で中和してイオン性の親水基を樹脂中に生成させ、これにより水性化を達成させる方法は、被膜の乾燥工程で前記塩基性化合物が揮発するため、被膜の耐水性、耐食性、耐薬品性等に優れるという長所を有する。

【0007】この(c)の方法で水性化を達成させる具体的な方法としては、(1)樹脂を有機溶剤に溶解するか、或いは、溶融して液状化し、これを水媒体中に剪断を加えながら添加することで微粒子化し、前記中和塩による電気的反発力によって生成した微粒子を凝集させないで分散安定化する方法(自己乳化法)、(2)樹脂を有機溶剤に溶解し、これに水媒体を攪拌下に投入し、W/OエマルションからO/Wエマルションに転相することで安定な水分散体を得る方法(転相乳化法)、更には(3)特公昭54-23694号公報、特公昭54-23695号公報、特公昭54-23696号公報、特公昭58-25350号公報、特公昭58-33900号公報等に開示されたように、ポリエステル樹脂を予め機械的に粉碎して微粒子化しておき、これを水媒体中に均一に分散させる方法(スラリー塗料)、また、(4)前記(1)の変法として、前記液状化物を高圧力で水媒体中に噴出させて微粒子化する方法等が知られている。

【0008】しかしながら、芳香族多塩基酸、特にテレフタル酸を酸成分として多量に含有する高分子量ポリエ

ステル樹脂の水性化には、前記の何れの方法でも問題が発生し、該ポリエステル樹脂の微粒子が高濃度で水媒体中に安定して分散した水分散体を得ることはこれまで不可能であった。すなわち、該ポリエステル樹脂は汎用の有機溶剤には高濃度では溶解せず、そのためにたとえ前記方法(1)(2)(4)の何れかで水性化が達成されても、該水分散体中には多量の有機溶剤が残存してしまい、水性化本来の意義が薄れてしまう。これに対して、例えば特開昭60-248734号公報、特開昭60-248735号公報等には、沸点が100℃以下の特定の有機溶剤を使用して水性化を行い、その後に有機溶剤の一部、或いは全てを系外に除去する方法が開示されている。しかし、本発明者らの実験では、これらの有機溶剤中での還流を行っても、該ポリエステル樹脂を50重量%以上の濃度で安定して溶解させることは不可能であり、そのため、溶剤除去工程に著しい時間とエネルギーを要するだけでなく、溶剤除去工程中の樹脂微粒子の凝集を防ぐために、界面活性剤や保護コロイド作用を有する化合物のような親水性化合物を多量に必要とすることが判明した。

【0009】一方、ポリエステル樹脂溶融体を水媒体と直接接触させる方法では、通常、200℃以上に加熱しないとポリエステル樹脂溶融体が十分な流動性を確保できないため、水性化の作業に危険が伴い、しかもポリエステル樹脂が水媒体との高温での接触により加水分解を起こすという問題がある。また、方法(3)についても、樹脂粒子の分散安定化を図るために様々な改善が試みられているが、機械的な粉碎によって平均粒径が1μm以下の微粒子を得ることは困難であり、しかも幅広い粒径分布の樹脂粒子しか得られないため、得られた水分散体の貯蔵安定性は十分であるとは言えず、しかもこれより形成される被膜は光沢に劣り、薄膜が形成できないという問題がある。

【0010】これに対して、本発明者らは先に、ポリエステル樹脂が特定量の酸価を有しておれば、これを液状化せずにペレット状～粒状で水性化処理に供しても、該ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する特定の両親媒性の有機化合物(有機溶剤)及び塩基性化合物を用いて、樹脂のガラス転移温度もしくは60℃のうちの高い方の温度以上に加熱し、しかも所定の条件で攪拌すれば、驚くほどの速さで水性化(ポリエステル樹脂微粒子の形成)が進行することを見いだした。そして、得られたポリエステル樹脂水分散体中の樹脂微粒子の粒径分布を最適化し、更にポリエステル樹脂の分子量分布を制御するか、或いは、水性化の際に特定の保護コロイド作用を有する化合物をごく少量併用すれば、該水分散体の貯蔵安定性が著しく向上し、しかも形成される被膜は該ポリエステル樹脂が本来有する優れた性能を発現することを見いだした。(特願平9-52910号)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記発明においても、(イ)保護コロイド作用を有する化合物を併用する場合は、得られるポリエステル樹脂水分散体から形成される被膜の耐水性はなお十分とは言い難いという問題があり、一方、(ロ)この問題を解決するために、保護コロイド作用を有する化合物を併用しない場合は、水性化が不可能か、可能であっても貯蔵安定性に優れたポリエステル樹脂水分散体が得られず、そのため使用するポリエステル樹脂の分子量及びその分布を高度に制御しなければならず、ポリエステル樹脂に対して制限があった。

【0012】このような状況に鑑み、本発明の第一の課題は、上記の先願発明に対してその長所を何等損なうことなく、その問題や制限が解消されたポリエステル樹脂水分散体を提供することにある。また、本発明の第二の課題は、そのようなポリエステル樹脂水分散体を、特殊な設備や煩雑な操作を要せず、容易にしかも経済的に製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、先願発明に対して更に詳細な検討を加えた結果、先願発明で示された製造方法に従ってポリエステル樹脂水分散体を形成しておき、これを更にジェット粉碎法で処理することにより、コロイド作用を有する化合物を用いなくても、より細粒化された均一な水分散体を得ることができることと、この水分散体は貯蔵安定性にも優れていることを見出し、本発明に到達した。そして、更に驚くべきことには、次に述べる事実をも見出した。

(1) 水分散体の貯蔵安定性だけでなく、他成分との混合安定性が著しく改善される。

(2) 予め、均一な微分散体を形成させておかなくて、も、均一な樹脂微粒子より成るポリエステル樹脂水分散体を得ることができる。

(3) 使用するポリエステル樹脂の分子量分布を高度に制御しない場合であっても、極めて安定なポリエステル樹脂水分散体を得ることができる。

(4) ポリエステル樹脂水分散体の貯蔵安定性を損なうことなく、有機溶剤の含有率をさらに低減できる。

【0014】すなわち、本発明の要旨は、第一に、下記成分(A)～(D)より実質的に構成されており、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散しており、750nmの光透過率が5～85%であることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体である。

(A) 多塩基酸成分、多価アルコール成分より実質的に構成され、酸価が8～40mgKOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂。

(B) 塩基性化合物。

(C) ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して

0.5～10重量%。

(D) 水。

【0015】第二に、下記に示す工程(a)～(d)を経て、下記成分(A)～(D)より実質的に構成されており、ポリエステル樹脂微粒子が水媒体中に均一に分散している水分散体を得ることを特徴とするポリエステル樹脂水分散体の製造方法である。

(a) 分散工程：成分(A)の全部、成分(B)及び(C)の全部又は一部、さらに成分(D)を仕込み、成分(A)を水媒体中に粗分散させる。

(b) 加熱工程：成分(B)及び(C)の残りがあつたら、攪拌下にこれを水媒体中に加え、あるいは加えつつ、60℃及び成分(A)のガラス転移温度のうちの高い方の温度～90℃に加熱する。

(c) 水性化工程：成分(B)及び(C)の残りがあつたら、これを水媒体中に加え、あるいは加えつつ、加熱工程で達した温度で、ポリエステル樹脂の粗大粒子がほぼなくなるまで攪拌する。

(d) ジェット粉碎工程：水性化工程で得られたポリエステル樹脂水分散体を高圧下で細孔より高速で噴出させ、該水分散体中の樹脂粒子を機械的エネルギーでさらに細粒化する。

(A) 多塩基酸成分、多価アルコール成分より実質的に構成され、酸価が8～40mgKOH/gであり、重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上であるポリエステル樹脂。

(B) 塩基性化合物。

(C) ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤がポリエステル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%。

(D) 水。

【0016】そして、ポリエステル樹脂水分散体の好ましい態様として、(1)ポリエステル樹脂を構成する全酸成分の50モル%以上が芳香族多塩基酸であり、アルコール成分が主としてエチレングリコール及び/又はネオペンチルグリコールであるポリエステル樹脂水分散体、(2)ポリエステル樹脂を構成する全酸成分の65モル%以上がテレフタル酸であるポリエステル樹脂水分散体、(3)ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機溶剤が、下記の条件を満足するものであるポリエステル樹脂水分散体、が挙げられる。

(1) 分子中に、炭素原子が直接4個以上結合した疎水性構造を有すること

(2) 分子末端に、ポーリング(Pauling)の電気陰性度が3.0以上の原子を1個以上含有する置換基を有し、該置換基中の電気陰性度が3.0以上の原子と直接結合している炭素原子の¹³C-NMR(核磁気共鳴)スペクトルのケミカルシフトが、室温、CDCl₃中で測定した場合に50ppm以上であるような極性の置換基を有すること。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明のポリエステル樹脂水分散体は後述する成分(A)～(D)より実質的に構成されており、まずこれら成分について詳述する。

(A) ポリエステル樹脂

本発明におけるポリエステル樹脂は、本来それ自身で水に分散又は溶解しない本質的に水不溶性のものであり、多塩基酸成分と多価アルコール成分より実質的に構成されるものであって、多塩基酸と多価アルコール類より実質的に合成されるものである。以下に該ポリエステル樹脂の構成成分について説明する。

【0018】ポリエステル樹脂を構成する多塩基酸としては、芳香族多塩基酸、脂肪族多塩基酸、脂環族多塩基酸を挙げることができ、芳香族多塩基酸のうちの芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができ、必要に応じて耐水性を損なわない範囲で少量の5-ナトリウムスルホイソフタル酸や5-ヒドロキシイソフタル酸を用いることができる。脂肪族多塩基酸としての脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、(無水)コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、水添ダイマー酸等の飽和ジカルボン酸、フマル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、(無水)シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和ジカルボン酸等を挙げることができ、脂環族多塩基酸のうちの脂環族ジカルボン酸としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸(無水物)、テトラヒドロフタル酸(無水物)等を挙げることができる。

【0019】全酸成分に占める芳香族多塩基酸成分の含有率の合計は、50モル%以上が好ましい。この値が50モル%未満の場合には脂肪族多塩基酸成分及び脂環族多塩基酸成分に由来する構造が樹脂骨格中の過半を占めるため、形成される被膜の硬度、耐汚染性、耐水性が低下する傾向があり、脂肪族及び脂環族のエステル結合が芳香族エステル結合に比して耐加水分解性が低いために、水分散体の貯蔵安定性が低下することがある。水分散体の貯蔵安定性を確保するためには、全酸成分に占める芳香族多塩基酸成分の含有率は70モル%以上が好ましく、形成される被膜の他の性能とバランスをとりながらその加工性、耐水性、耐薬品性、耐候性を向上させることができると点において、ポリエステル樹脂を構成する全酸成分の65モル%以上がテレフタル酸成分であることは、本発明の課題を達成するうえで特に好ましい。

【0020】一方、ポリエステル樹脂を構成する多価アルコールについては、グリコールとして炭素数2～10の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコ

ル、エーテル結合含有グリコールを挙げることができる。炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-ブロピレングリコール、1, 3-ブロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等が挙げられ、炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられ、エーテル結合含有グリコールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1～数モル付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールも必要により使用しうる。ただし、エーテル構造はポリエステル樹脂被膜の耐水性、耐候性を低下させることから、その使用量は全多価アルコール成分の10重量%以下、更には5重量%以下にとどめることが好ましい。

【0021】本発明においては、ポリエステル樹脂を構成する全アルコール成分の50モル%以上、特に65モル%以上がエチレングリコール及び/又はネオペンチルグリコール成分で構成されていることが好ましい。エチレングリコール及びネオペンチルグリコールは工業的に多量に生産されているので安価であり、しかも形成される被膜の諸性能にバランスがとれ、エチレングリコール成分は特に耐薬品性を、ネオペンチルグリコール成分は特に耐候性を向上させるという長所を有する。

【0022】本発明で使用されるポリエステル樹脂は、必要に応じて3官能以上の多塩基酸及び/又は多価アルコールを共重合することができるが、3官能以上の多塩基酸としては(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、(無水)ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等が使用される。一方、3官能以上の多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が使用される。3官能以上の多塩基酸及び/又は多価アルコールは、全酸成分あるいは全アルコール成分に対し10モル%以下、好ましくは5モル%以下の範囲で共重合されるが、10モル%を超えるとポリエステル樹脂の長所である被膜の高加工性が発現されなくなる傾向にある。

【0023】また、必要に応じて、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リ

ノール酸、リノレン酸等の脂肪酸やそのエステル形成性誘導体、安息香酸、*p*-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルステアリン酸等の高沸点のモノカルボン酸、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール等の高沸点のモノアルコール、 ϵ -カプロラクトン、乳酸、 β -ヒドロキシ酪酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やそのエステル形成性誘導体を使用してもよい。

【0024】上記の成分から構成されるポリエステル樹脂の酸価は8~40mg KOH/g、好ましくは10~36mg KOH/g、更に好ましくは10~28mg KOH/gである。この酸価が40mg KOH/gを超えると、形成される被膜の耐水性が劣る場合がある。一方、酸価が8mg KOH/g未満の場合は、水性化に寄与するカルボキシル基量が十分でなく、良好な水分散体を得ることができない。

【0025】また、かかるポリエステル樹脂は、GPC(ゲルパーキューションクロマトグラフィー、ポリスチレン換算)で測定される重量平均分子量が9,000以上又は相対粘度が1.20以上でなければならない。このいずれの条件をも満足しない場合には、該ポリエステル樹脂の水分散体から形成される被膜に十分な加工性、耐薬品性ばかりでなく耐水性も付与されない。ポリエステル樹脂の重量平均分子量は10,000以上、更には12,000以上が特に好ましい。上限については45,000以下が好ましい。また、相対粘度については、1.22以上、更には1.24以上が好ましい。上限については、1.95以下が好ましい。これらの上限値を超えると、ポリエステル樹脂に十分な酸価を付与することが困難になるばかりでなく、酸価が十分であっても、このようなポリエステル樹脂を使用した水分散体では粘度が異常に高くなる場合がある。なお、本発明においては、ポリエステル樹脂の分子量分布については何の限定も受けない。

【0026】かかるポリエステル樹脂は、前記のモノマー類より公知の方法を用いて合成される。例えば、(a)全モノマー成分及び/又はその低重合体を不活性雰囲気下で180~250°C、2.5~10時間程度反応させてエステル化反応を行い、引き続いてエステル交換反応触媒の存在下、1Torr以下での減圧下に220~280°Cの温度で所望の分子量に達するまで重縮合反応を進めてポリエステル樹脂を得る方法、(b)前記重縮合反応を、目標とする分子量に達する以前の段階で終了し、反応生成物を次工程でエポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、ビスオキサゾリン系化合物等から選ばれる鎖長延長剤と混合し、短時間反応させることにより高分子量化を図る方法、(c)前記重縮合反応を目標とする分子量以上の段階まで進めておき、モノマー成分を更に添加し、不活性雰囲気、常圧~加圧系で解重合を行うことで目標とする分子量のポリエステル樹脂を得る

方法等を挙げることができる。

【0027】ポリエステル樹脂より水分散体を得る(以下、水性化)に必要なカルボキシル基は、樹脂骨格中に存在するよりも樹脂分子鎖の末端に偏在していることが、形成される被膜の耐水性の面から好ましい。副反応やゲル化等を伴わずに、上述の諸条件を満足するポリエステル樹脂を得る方法としては、前記の方法(a)において、重縮合反応開始時以降に3官能以上の多塩基酸又はそのエステル形成性誘導体を添加するか、或いは、重縮合反応の終了直前に多塩基酸の酸無水物を添加する方法、前記の方法(b)において、大部分の分子鎖末端がカルボキシル基である低分子量ポリエステル樹脂を鎖長延長剤により高分子量化させる方法、前記の方法(c)において解重合剤として多塩基酸又はそのエステル形成性誘導体を使用する方法等が好ましい態様である。

【0028】本発明のポリエステル樹脂水分散体中におけるポリエステル樹脂の含有率はその使用される用途、乾燥膜厚、成形方法等によって適宜選択されるべきであるが、一般には0.5~50重量%、更には1~40重量%の範囲で使用することが好ましい。後述するように、本発明のポリエステル樹脂水分散体はポリエステル樹脂の含有率が20重量%以上といった高固形分濃度であっても貯蔵安定性に優れるという長所を有する。しかし、ポリエステル樹脂の含有率が50重量%を超えるとポリエステル樹脂水分散体の粘度が著しく高くなり、実質的に成形が困難となってしまう場合がある。

【0029】(B) 塩基性化合物

本発明に関わるポリエステル樹脂は、水媒体に分散させる際に塩基性化合物で中和される。本発明においてはポリエステル樹脂のカルボキシル基との中和反応が水性化の起動力であり、しかも生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力によって、微粒子間の凝集を防ぐことができる。塩基性化合物としては被膜形成時、或いは硬化剤配合による焼付硬化時に揮散する化合物が好ましく、このようなものとしてはアンモニア、沸点が250°C以下の有機アミン化合物等が挙げられる。望ましい有機アミン化合物の例としては、トリエチルアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。塩基性化合物は、ポリエステル樹脂中に含まれるカルボキシル基に応じて、少なくとも部分中和し得

る量、すなわち、カルボキシル基に対して0.2~1.5倍当量を添加することが好ましく、0.4~1.3倍当量を添加することがより好ましい。0.2倍当量未満では塩基性化合物添加の効果が認められず、1.5倍当量を超えると、ポリエステル樹脂水分散体が著しく増粘する場合がある。

【0030】(C) 両親媒性の有機溶剤

本発明においては、水性化処理速度を加速させる目的で、後述する水性化工程では、ポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有する両親媒性の有機化合物を必要とする。但し、沸点が250°Cを超えるものは、あまりに蒸発速度がおそく、被膜の乾燥時にもこれを十分に取り除くことができないため、沸点が250°C以下であり、しかも毒性、爆発性や引火性の低い、いわゆる、有機溶剤と呼ばれる汎用の化合物が対象となる。

【0031】本発明でいう有機溶剤に要求される特性は、両親媒性であることとポリエステル樹脂に対して可塑化能力を有することである。ここで両親媒性の有機溶剤とは、20°Cにおける水に対する溶解性が少なくとも5g/L以上、望ましくは10g/L以上であるものをいう。この溶解性が5g/L未満のものは、水性化処理速度を加速させる効果に乏しく、得られる水分散体も貯蔵安定性に劣るという問題がある。また、有機溶剤の可塑化能力は、次のような簡単な試験によって判断することができる。すなわち、対象とするポリエステル樹脂から3cm×3cm×0.5cm(厚さ)の角板を試作し、これを50mlの有機溶剤に浸して25~30°Cの雰囲気で静置する。3時間後に角板の形状が明らかに変形しているか、或いは、厚さ方向に対して1kg/cm²の力を静的に加えながら0.2cm径のステンレス製の丸棒を接触させた際に、丸棒の0.3cm以上が角板に侵入する場合、その有機溶剤の可塑化能力はあると判断される。可塑化能力が無いと判断される有機溶剤は、水性化処理速度を加速させる効果に乏しい。

【0032】かかる有機溶剤としては、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-エチル-1-ブロパノール、2-メチル-1-ブタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-n-ブロピル、酢酸イソブロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-sec-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等を例示することができる。これらの溶剤は単一でも、また2種以上を混合しても使用できる。

【0033】これら例示した有機溶剤のうち、次に述べる2条件を満足する化合物を单一で使用するか、また2種以上を混合して使用する場合、水性化処理速度を加速させる効果が特に優れるばかりでなく、生成したポリエステル樹脂水分散体の貯蔵安定性に優れるので好ましい。

(条件1) 分子中に、炭素原子が直接4個以上結合した疎水性構造を有すること

(条件2) 分子末端に、ポーリング(Pauling)の電気陰性度が3.0以上の原子を1個以上含有する置換基を有し、該置換基中の電気陰性度が3.0以上の原子と直接結合している炭素原子の¹³C-NMR(核磁気共鳴)スペクトルのケミカルシフトが、室温、CDCl₃中で測定した場合に50ppm以上であるような極性の置換基を有すること

【0034】条件2で規定される置換基としては、アルコール性ヒドロキシル基、メチルエーテル基、ケトン基、アセチル基、メチルエステル基等を例示でき、前記2条件を満足し特に好ましい有機溶剤としては、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-sec-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル等のエステル類、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコール誘導体、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール等を例示することができる。

【0035】かかる有機溶剤は、沸点が100℃以下か、水と共に沸可能であれば、水性化工程中、あるいはそれに続く工程でその一部又はその全てを系外に除去（ストリッピング）することができるが、最終的にはポリエスチル樹脂水分散体に対して0.5～10重量%、好ましくは0.5～8重量%含有させるべきである。0.5～10重量%で含有させたポリエスチル樹脂水分散体は貯蔵安定性に優れ、しかも被膜形成性に優れる。10重量%を超えると、水性化本来の目的が損なわれるだけでなく、水分散体の粘度が異常に高くなったり、貯蔵安定性が劣ったり、被膜形成性が劣ったりするという不具合を生じることがある。

【0036】水分散体の製造

本発明のポリエスチル樹脂水分散体は、前記（A）～（D）成分より実質的に構成されており、後述する【処理（a）】及び【処理（b）】、すなわち下記（a）～（d）工程を経て得られる。

【0037】【処理（a）】【処理（a）】は、（a）分散工程、（b）加熱工程、（c）水性化工程及び必要ならば冷却工程よりなり、【処理（a）】については、すでに特願平8-51362号で詳細に説明されているものである。すなわち、処理装置は、槽内に投入された水媒体とポリエスチル樹脂粉末ないし粒状物と他の成分とを適度に攪拌でき、槽内を60～90℃に加熱できればよく、固／液攪拌装置や乳化機として広く当業者に知られている装置を使用することができる。かかる装置として、プロペラミキサー、タービンミキサーのような一軸の攪拌機、タービン・ステータ型高速回転式攪拌機（特殊機化工業（株）製：「T. K. Homo-Mixer」、「T. K. Homo-Jettor」、IKA-MASHCINENBAU社製：「Ultra-Turrax」）、複合型攪拌機（特殊機化工業（株）製：「T. K. Agi-Homo-Mixer」、「T. K. Combimix」）のような高速剪断型ミキサーと槽壁面を搔き取るスクレーパ付き低速摺動型の混練パドルやアンカーミキサーを併用）等を例示することができる。処理装置は、バッチ式であってもよく、原料投入と処理物の取り出しを連続で行うような連続生産式のものであってもよい。また処理槽は密閉できるものが好ましいが、使用する有機溶剤の沸点が100℃以上であれば開放型のものであっても作業に支障を生じることはない。

【0038】（a）分散工程

かかる処理装置に原料を投入する方法としては、全原料を一括して槽内に投入する方法、原料の一部をまず投入して、ある段階で残りの原料を投入する方法、原料を分割するか、或は、連続して投入する方法が考えられる。また、分散工程以降の工程で一部の原料を投入することも考えられる。本発明ではこれらの何れの方法も基本的には採用できる。しかし、粉末、粒状又はペレット状で

供給されるポリエスチル樹脂は無攪拌、或いは攪拌速度が十分でない状態でガラス転移温度以上に加熱されると、粉末、粒状又はペレットが互いにくつついて塊状となり、これをいくら高速攪拌しても完全な水性化は達成されなくなることから、少なくともポリエスチル樹脂は分散工程中に、その全てを槽内に投入すべきである。その他の原料（B）、（C）については、分散工程～水性化工程の何れの段階でも槽内に投入することができるが、後述の水性化工程の終了以前には、その全てを槽内に投入する必要がある。もしこの条件が満足されない場合は、例え、この後に（d）ジェット粉碎工程を行っても、得られたポリエスチル樹脂水分散体の貯蔵安定性が劣ったり、粗大粒子が残存する可能性がある。

【0039】ポリエスチル樹脂の塊状化を防ぐ目的で実施される分散工程は、通常、室温下での攪拌によって行われるが、次工程の加熱工程に時間を要する場合には、槽内を加熱しながら分散工程を実施してもよい。その際、槽内温度が40℃に達するまでにポリエスチル樹脂粉末ないし粒状物を水媒体に均一分散しておく必要がある。なお、本発明でいう水媒体とは、水又は水と前記有機溶剤及び／又は塩基性化合物との混合物である。分散工程の終点、すなわち、ポリエスチル樹脂粉末ないし粒状物が水媒体に均一分散している状態とは、T. N. Zwietering (Chemical Engineering Science, 8巻, 244頁, 1958年) が定義した「完全浮遊状態」、すなわち、粉末～粒状物が一個も槽底に1～2秒以上留まってない状態のことであり、槽内はこの「完全浮遊状態」を達成する完全浮遊攪拌速度 N_{JS} 以上で攪拌されることが好ましい。槽内の攪拌状態は、通常、目視によって簡便に判断できる。完全浮遊攪拌速度は、使用する攪拌羽根の種類、大きさや槽内の位置、ポリエスチル樹脂の投入量やその形状等の多数の因子によって左右されるため、実際の処理装置を用いた試験によって決定されなければならない。また、槽内の攪拌速度を N_{JS} よりもさらに高くしていくと、ある速度 N_{SA} 以上で自由表面からの気体の巻き込みが始まる。この現象は、市販の消泡剤によって解消、或いは低減されるが、槽内の攪拌速度は、 N_{JS} ～ N_{SA} の範囲であるのが好ましい。槽内がこの状態に達したならば、この状態を保って速やかに加熱工程に移るべきである。「完全浮遊状態」に達する以前に槽内を加熱すると前記の塊状化が起こる場合がある。

【0040】（b）加熱工程

加熱工程は、水性化工程に要する温度に槽内を加熱する工程であり、槽内に前記有機溶剤及び塩基性化合物が存在しておれば、この工程で既に樹脂微粒子の形成は始まっている。但し、その速度は十分でないため、できるだけ短時間で所定の温度まで槽内を加熱することが好ましい。槽内を加熱する方法としては、槽壁にジャケットを備え付けるか、槽内に螺旋コイル管を挿入する、或い

は、両者を併用する方法がある。本発明においては何れの方法も採用できるが、加熱工程に要する時間を短縮し、しかも、槽内温度を均一にし、高精度で制御できる方法が望ましい。なお、本工程中に系の粘度が異常に増加する場合があるが、そのような場合には、前記有機溶剤及び塩基性化合物の何れかを水性化工程で槽内に投入することによってこの問題を解決することができる。

【0041】槽内温度が、ポリエステル樹脂のガラス転移温度もしくは60°Cのうちの高い方の温度に到達した時点をもって、本発明では「水性化工程」に移行したと捉える。これは、低温でも進行する水性化（樹脂微粒子の形成）が、該温度以上に槽内を加熱することにより、驚くほどの速さで進行するようになるという事実だけではなく、低温で処理を行った場合には、前述した「系の異常な増粘現象」が発生して、実質的に槽内を攪拌することが不可能になり、目的とする水分散体が得られなくなる場合があるのに対して、前記温度以上で水性化を進める場合にはこのような問題が一切、発生しないという事実からも、前述した槽内温度に関する条件は、本発明の目的とするポリエステル樹脂水分散体を得るために重要な条件であると理解すべきである。但し、槽内温度は90°C以下に制御する。90°Cを超えると、水の蒸発が著しくなり、これにより生成した樹脂微粒子の凝集が助長される場合がある。

【0042】(c) 水性化工程

水性化工程では、水媒体の粘度が幾分かは上昇するため、前記N_{SA}よりも高い攪拌速度N'_{SA}で自由表面からの気体の巻き込みが始まる。従って、N_{JS}～N'_{SA}の範囲で攪拌を行うのが好ましい。攪拌速度がN_{JS}未満では、水性化が進行しているポリエステル樹脂粉末ないし粒状物の表面更新が十分ではないため、水性化に要する時間が長くなってしまうし、一方、N'_{SA}を超えて、発泡という作業性の問題だけでなく、気体の巻き込みにより樹脂と水媒体との接触面積が小さくなり、水性化工程に時間を要することになる。

【0043】水性化工程は、上述の条件に従ってポリエステル樹脂の粗大粒子がほぼなくなるまで、攪拌を継続する。ポリエステル樹脂の粗大粒子がほぼなくなる時点を水性化工程の終点とする。この点は、通常、目視や指触により粗大粒子は確認されない状態であるが、若干の粗大粒子が残存していても、(d) ジェット粉碎工程を施すことにより、粗大粒子を含まない均一で貯蔵安定性に優れたポリエステル樹脂水分散体を得ることができるところに本発明の特長の一つがある。終点は、例えば、系を代表するサンプルを採取し、これをフィルター等で濾過してフィルター上に残った固形分の重量によって判断することができる。より具体的には、300メッシュ、線径0.035mm、平織りのステンレス製フィルターを加圧下でも通過しない樹脂粒子の固形分重量が、成分(A)に対して10重量%以下であれば次工程に供

しても差し支えない。

【0044】この点に達する時間は、本発明における実施例では15～100分間であった。水性化工程が15分未満の場合には、粗大粒子が系内に過度に残存しており、後述の(d) ジェット粉碎工程を施しても粗大粒子の含有率を低減することができず、流路が粗大粒子によって閉塞して作業が円滑に行えなくなるばかりでなく、均一なポリエステル樹脂水分散体を得ることができず、一方、該工程が100分を超えると、ポリエステル樹脂が加水分解を受け、優れた性能を有する被膜が形成されないだけでなく、得られた水分散体の貯蔵安定性に劣る場合がある。本発明においては、水性化工程の終点に達した時点で次の冷却工程に移行してもよいが、その前に有機溶剤の系外への除去（ストリッピング）を行ってもよいし、また、冷却工程を経ずに(d) ジェット粉碎工程に移行してもよい。

【0045】冷却工程

この工程は、生成した水分散体を室温付近まで冷却するための工程であり、自然冷却してもよいし、前記ジャケットやコイル管に冷媒を通して強制冷却してもよい。その際には、形成された水分散体表面の水のみが蒸発して固形分濃度の高い被膜を形成する、いわゆる、「皮張り」を防ぐため、また生成した水分散体は高温ほど貯蔵安定性に劣ることから、該水分散体が40°C以下に冷却されるまでは攪拌することが好ましい。但し、攪拌は前記目的を達するためのものであればよく、その速度はN_{JS}以下で行うのが好ましい。

【0046】〔処理(b)〕

(d) ジェット粉碎工程

上記工程によって得られた水分散体は、続いてジェット粉碎処理に供せられる。本発明でいうジェット粉碎処理とは、上記工程で得られたポリエステル樹脂水分散体のような流体を、高圧下でノズルやスリットのような細孔より高速で噴出させ、樹脂粒子同士や樹脂粒子を衝突板等に衝突させて、機械的なエネルギーで樹脂粒子を細粒化するものである。

【0047】ジェット粉碎処理に用いられる装置としては、流体を高圧下でノズルより噴出させ、これを衝突板等に衝突させて樹脂粒子を細粒化する粉碎機（例えは、A. P. V. GAULIN社製、「ホモジナイザー」、みずほ工業（株）製、「マイクロフリュイタイザーM-110E/H」）、流体を高圧下でノズルより噴出させ、これに超音波を照射して樹脂粒子を細粒化する粉碎機（例えは、特殊機化工業（株）製、「T. K. ミクロマイザー」、SONIC CORPORATION製、「ソノレーター」）、流体を高圧下で運動エネルギーを与えて、高速流体同士を衝突させて、樹脂粒子を細粒化する粉碎機（例えは、ナノマイザー（株）製、「ナノマイザーPEN」）等を示すことができる。

【0048】まず、流体を高圧下でノズルより噴出さ

せ、これを衝突板等に衝突させて樹脂粒子を細粒化する粉碎機を用いる場合には、前工程を経て得られた水分散体を、 $100 \sim 2,000 \text{ kg/cm}^2$ に加圧して、これを細孔より噴射させて1秒以内に衝突板等に衝突させるのが好ましい。加圧が 100 kg/cm^2 未満であつたり、衝突板等に達するのに1秒を超える場合は、該処理の効果が乏しい。一方、水分散体を $2,000 \text{ kg/cm}^2$ を超える加圧状態とした場合には、該水分散体が破壊されてゲル状となる場合があり、好ましくない。次に、流体を高圧下でノズルより噴出させ、これに超音波を照射して樹脂粒子を細粒化する粉碎機を用いる場合には、超音波による衝撃エネルギーが流体に付加されることから、細孔からの噴出速度、すなわち、水分散体に加える圧力を $100 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ に低減することができる。そして、細孔より噴出された流体には、 $10 \sim 100 \text{ kHz}$ で $0.3 \sim 500 \text{ W/cm}^2$ の超音波が照射されて細粒化される。 10 kHz 或いは、 0.3 W/cm^2 未満の超音波が照射された場合には、その効果に乏しく、 100 kHz 或いは、 500 W/cm^2 を超える超音波が照射された場合には、樹脂微粒子そのものの構造が破壊されて、良好な水分散体を得ることができない場合がある。

【0049】また、一般にナノマイザーと称される、流体同士を高圧、高速下で衝突させて、樹脂粒子を細粒化する粉碎機を用いる場合には、加圧された流体は、2つ以上に分岐された流路を通った後に $50 \sim 300 \text{ m/sec}$ の速度で細孔中で互いに衝突させるのが好ましい。衝突速度が 50 m/sec 未満では細粒化の効果に乏しく、 300 m/sec を超える衝突速度を得ようとすると、設備が高価となり、却って経済性を失う場合がある。このように、【処理(a)】で得たポリエステル樹脂水分散体に機械的エネルギーを加えて、さらに、樹脂粒子の細粒化を図る方法としては様々な手法を例示できるが、該水分散体に付与する機械的なエネルギーの目安としては、 $100 \sim 2,000 \text{ kg/cm}^2$ の圧力差、あるいは $50 \sim 300 \text{ m/sec}$ の速度を与えることができる。

【0050】いずれの場合においても、前工程によって得られた水分散体の流動性を向上させるために、加圧状態では水分散体を室温～ 90°C 程度に加熱してもよい。しかし、 90°C を超えると、該水分散体が破壊されてゲル状となる場合があり好ましくない。また、該粉碎工程が終了した時点では、処理液は速やかに少なくとも 40°C 以下に冷却されなければならない。該温度を超えた状態で長時間、放置されると、処理された水分散体の安定性を損なう場合がある。処理液の冷却は、前述のように冷媒等で冷却された槽に移送して攪拌を行ながら実施してもよいが、上記粉碎処理後の流路に、冷媒等が循環している冷却ゾーンを設けておくことによっても容易に行なうことができる。

【0051】(d) ジェット粉碎工程によるポリエステル樹脂の水性化処理は、必要に応じてこの工程を複数回繰り返すことに依つても達成される。最終的に得られた処理液は、ポリエステル樹脂の粗大粒子を含まないか、その含有率が十分に低減された物であればよいが、貯蔵安定性や他成分との混合安定性に優れる水分散体を得るために、該水分散体の 750 nm の光透過率が $5 \sim 85\%$ でなければならない。かかる光透過率は、水分散体をなんら希釀すること無く測定されるものであり、 5% 未満の場合には、粗大粒子を含むため、該水分散体の貯蔵中に樹脂粒子の凝集や沈降が起こり易いことから粘度変化や相分離、沈殿を生成し易く、また、他成分との混合安定性に劣り、これより得られる被膜の光沢や各種耐性に劣る場合がある。一方、 85% を超えると、水媒体中に分散して存在する樹脂微粒子の粒径が細かすぎるために、ポリエステル樹脂が加水分解を受け易く、その結果として該水分散体の貯蔵安定性が劣り、これより形成される被膜の耐水性や耐薬品性、加工性等が十分でない場合がある。

【0052】かかる光透過率は、上記水分散体の製造において、ポリエステル樹脂の酸価、塩基性化合物及び有機溶剤の種類及び添加量等の原料の選択や(d) ジェット粉碎工程の条件によって主に制御できるが、水分散体の固形分濃度や使用時の他成分との混合の有無、成形方法、さらにはこれより形成される被膜に対する要求性能等を勘案して制御すべきである。一般的には、 $5 \sim 80\%$ 、さらには $10 \sim 75\%$ が特に好ましい態様である。

【0053】なお、光の吸収や散乱等により、光の透過を妨げる顔料や染料等を含むポリエステル樹脂水分散体については、以下の2法のいずれかにより光透過率を測定することができる。

(1) ポリエステル樹脂に対して比重差の大きい顔料を含む場合は、遠心分離を行い、固形分に対する顔料の含有率が1重量%未満でかつ、顔料以外の固形分濃度が計算値の98%以上を満たす上澄液を調整し、これを分析に供する。

(2) 方法(1)が使えない染料等を含む場合は、該染料に由来する透過率の低下分(吸光度)を予め測定しておき、ポリエステル樹脂水分散体で得られた結果よりこの寄与を除去する。

【0054】本発明のポリエステル樹脂水分散体は塗料、接着剤、インキ、纖維処理剤、紙塗工剤や各種コーティング剤等に使用することができる。使用の際には、必要に応じて硬化剤、顔料、染料、他の水性樹脂や各種添加剤等を配合することができる。硬化剤としては、フェノール樹脂、アミノプラスチック樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物等を挙げることができる。反応触媒や促進剤も必要に応じて併用することができる。また、添加剤としてはハジキ防

止剤、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤、滑剤等を例示できる。

【0055】また、本発明におけるポリエステル樹脂水分散体は、ディップコート法、はけ塗り法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンフローコート法、各種印刷法等により、金属、樹脂成形体（フィルム、織布、糸等も含む）、紙、ガラス等の各種基材上に均一に塗装したり、基材中に含浸させることができる。

【0056】

【作用】上述したように、（d）ジェット粉碎工程をポリエステル樹脂の水性化に応用することは既に提案されているが、その場合にはポリエステル樹脂を予め何らかの方法で液状化しておかなければならぬという制約があった。これに対して本発明者等は、（a）、（b）及び（c）工程を経てポリエステル樹脂を液状化しておくことで、これまでに容易に液状化できなかったポリエステル樹脂に対してもジェット粉碎処理を行うことを可能にした点において、明らかに従来の技術とは区別されるものである。

【0057】（a）、（b）及び（c）工程を経て得られたポリエステル樹脂水分散体に（d）ジェット粉碎工程を施すことによって何故、上述したような様々な効果がもたらされるかについては、判然としないところもあるが、概ね次のように解釈される。すなわち、（a）、（b）及び（c）工程では、ポリエステル樹脂中のカルボキシル基と塩基性化合物との中和によって生成する電気的反発力によってポリエステル樹脂を微粒子化するのに対して、（d）ジェット粉碎工程では、機械的な力によってポリエステル樹脂を微粒子化しようとするものである。従って、両者は外的な作用という意味では全く別の機構で水性化を進行させようというものであり、

（a）、（b）及び（c）工程によって得られたポリエステル樹脂水分散体に（d）ジェット粉碎工程を施すことによって、ポリエステル樹脂微粒子の構造にも変化をもたらし、恐らくはさらに細粒化するものと考えられる。事実、後述の実施例からも明らかのように、（d）ジェット粉碎工程によってポリエステル樹脂水分散体の光透過率が増加することが確認されている。しかも、細粒化によって、ポリエステル樹脂微粒子の粒径分布そのものもシャープな分布となり、その結果として、貯蔵安定性や他成分との混合安定性に優れたポリエステル樹脂水分散体が得られ、また、有機溶剤の含有率の低減が可能となるのであろう。（d）ジェット粉碎工程による樹脂粒子の細粒化は、上述したように（a）～（c）工程における電気化学的な起動力では到底達し得ないものであり、本発明で示したように、（a）、（b）及び（c）工程及び（d）ジェット粉碎工程とをこの順序で行うことによって初めて達成することができるものと理解される。

【0058】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。各分析項目は以下の方法に従って行った。

【0059】（1）ポリエステル樹脂の組成

$^1\text{H-NMR}$ 分析（バリアン社製、300MHz）より求めた。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中230°Cで3時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

（2）ポリエステル樹脂の重量平均分子量、相対粘度
ポリエステル樹脂の重量平均分子量はGPC分析（島津製作所製、溶媒：テトラヒドロフラン、紫外一可視分光光度計、検出波長254nmにより検出、ポリスチレン換算）より求めた。また、相対粘度はポリエステル樹脂をフェノール／1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの等重量混合溶媒に1重量%の濃度で溶解し、ウベローデ粘度管を用いて、20°Cで測定した。

【0060】（3）ポリエステル樹脂の酸価

ポリエステル樹脂1gを30mlのクロロホルム又はジメチルホルムアミド（DMF）に溶解し、フェノールフタレインを指示薬としてKOHで滴定を行い、中和に消費されたKOHのmg数を酸価として求めた。

（4）ポリエステル樹脂のガラス転移温度

ポリエステル樹脂10mgをサンプルとし、DSC（示差走査熱量測定）装置（パーキンエルマー社製 DSC7）を用いて昇温速度10°C/分の条件で測定を行い、求めた。

（5）ポリエステル樹脂水分散体の固形分濃度

作成されたポリエステル樹脂水分散体を適量秤量し、これを該水分散体中に含まれる有機溶剤の沸点以上の温度で残存物（固形分）の重量が恒量に達するまで加熱し、固形分濃度を求めた。

【0061】（6）ポリエステル樹脂水分散体の光透過率

作成されたポリエステル樹脂水分散体をなんら希釈することなく、セル長0.2cmの石英製セルに入れ、25°Cで750nmの光透過率を測定した。なお、ブランクとして蒸留水を用いた。

（7）ポリエステル樹脂水分散体の粘度

コーン・プレート型の回転粘度計（（株）レオロジ製、MR-3ソリキッドメータ）を用い、剪断速度10s e^{-1} 、30°Cでの粘度を測定した。但し、水分散体のチキソ性を考慮して、回転を始めて定常状態になった時点での粘度を求めた。また、ポリエステル樹脂水分散体の粘度は、製造時及び室温あるいは35°Cで60日貯蔵した後にもそれぞれ測定した。

【0062】（8）ポリエステル樹脂水分散体の他成分との混合安定性

ポリエステル樹脂水分散体を攪拌しながら、以下の親水成分をそれぞれ固形分比で70/30となるように添加して、室温で30分間攪拌を続けた。そして、その粘度をフォードカップ#4を用いて、調整時直後及び室温、1カ月貯蔵後に25°Cの条件で測定し、以下の基準に従って評価した。

○：外観の変化が認められず、調整時及び貯蔵後の粘度の差が10秒以内におさまっている。

△：外観の変化は認められないが、調整時及び貯蔵後の粘度の差が10秒を超える。

×：調整時には均一な混合体が得られているが、貯蔵中に相分離、沈殿、固化等の明らかな外観変化が認められる。

××：調整時に相分離、沈殿、固化等の明らかな外観変化が認められる。

【0063】(他成分)

B-1：三井サイテック(株)製、サイメル325
(メチルエーテル型タイプのメラミン樹脂、イソブタノール80重量%溶液) B-2：三井サイテック(株)
製、サイメル303 (メチルエーテル型タイプのメラミン樹脂、固形分濃度100%) B-3：旭電化工業
(株)製、アデカボンタイターHUX-260 (ウレタン樹脂エマルション、固形分34%)

【0064】(9) 塗膜の光沢

グロスマーテー(堀場製作所、グロスチェックIG-310)で60°グロスを測定した。

(10) 塗膜の加工性

塗装金属板を塗装面が外面になるように、しかも折り曲げ部に同じ板厚のものを挟んだ状態で折り曲げ、屈曲部に発生する割れを40倍の蛍光顕微鏡で観察し判定した。表4中の「nT」とは、折り曲げ部に同じ板厚のものをn枚挟んだ場合でも屈曲部に割れを発生しない最少枚数を意味する。

(11) 塗膜の鉛筆硬度

塗面をJIS S-6006に規定された高級鉛筆を用い、JIS K-5400に従って測定した。

【0065】(12) 塗膜の耐溶剤性

キシレンを含浸させたガーゼを用いて塗膜をこすり、金属面が現れるまでの往復回数を記録した。

(13) 塗膜の耐熱性

塗装金属板を80°Cの熱水浴中で1時間処理し、風乾後に上記(9)に従って塗膜の光沢を測定し、次式で表される光沢保持率(%)を求めた。

光沢保持率(%) = (処理後の光沢/処理前の光沢) × 100

【0066】(ポリエステル樹脂の製造例)

ポリエステル樹脂A-1

テレフタル酸1,578g、イソフタル酸83g、エチレングリコール374g、ネオペンチルグリコール730gからなる混合物をオートクレープ中で、260°Cで

2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウムを触媒として0.262g添加し、系の温度を30分で280°Cに昇温し、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、260°Cになったところでイソフタル酸50g、無水トリメリット酸38gを添加し、255°Cで30分攪拌し、シート状に払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1~6mmの分画をポリエステル樹脂A-1として得た。ポリエステル樹脂A-1の分析結果を表1に示す。

【0067】ポリエステル樹脂A-2~A-7

ポリエステル樹脂A-1と同様な方法で種々のポリエステル樹脂A-2~A-7を製造した。なお、ポリエステル樹脂A-7については280°C、0.1Torrで行う重縮合反応を2時間に延長した。各樹脂の分析結果を表1に示す。

【0068】ポリエステル樹脂A-8

テレフタル酸1,973g、イソフタル酸104g、エチレングリコール430g、ネオペンチルグリコール980gからなる混合物をオートクレープ中で、260°Cで2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウム0.329gを添加し、系の温度を30分で280°Cに昇温し、その後、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.5時間後に系を窒素ガスで常圧に戻し、系の温度を下げ、250°Cになったところでネオペンチルグリコール52gを添加し、245°Cで30分攪拌を続け、さらに系を200°Cまで降温し、無水フタル酸56gを添加して10分反応をさせた後に、ポリエステル樹脂A-1と同様な方法で粒状のポリエステル樹脂A-8を得た。樹脂の分析結果を表1に示す。

【0069】ポリエステル樹脂A-9

無水フタル酸の添加量を44gとする以外はポリエステル樹脂A-8と同じ条件で粒状のポリエステル樹脂A-9を得た。樹脂の分析結果を表1に示す。

【0070】ポリエステル樹脂A-10

テレフタル酸1,477g、イソフタル酸185g、アジピン酸162g、エチレングリコール400g、ネオペンチルグリコール868gからなる混合物をオートクレープ中で、260°Cで2.5時間加熱してエステル化反応を行った。次いで二酸化ゲルマニウム0.349gを添加し、系の温度を30分で280°Cに昇温し、その後、系の圧力を徐々に減じて1時間後に0.1Torrとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、1.7時間後に系を窒素ガスで常圧に戻し、系の温度を下げ、250°Cになったところで無水トリメリット酸42.7gを添加し、245°Cで10分間攪拌を続け(第1段階

の解重合)、さらに系を210°Cまで降温し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン70.3gを添加して55分間反応させた(第2段階の解重合)。そして、ポリエステル樹脂A-1と同様な方法

で粒状のポリエステル樹脂A-10を得た。樹脂の分析結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

| ポリエステル樹脂 | | | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 | | |
|---|--|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|--------|-------------------|--------|--------|--------------------|--|--|
| 解重合剤 ^{a) b)} (%) | | | IPA(3) TMMA(2) | IPA(1) TMMA(2) | IPA(2) TMMA(2) | IPA(1) TMMA(2) | TMMA(2,5) TMMA(3) | IPA(6) | IPA(1) TMMA(2) | NPG(4) | NPG(4) | TMMA(2) BAEO(2) | | |
| ポリエ ステ ル 樹 脂 の 組 成 | 酸成分 ^{c)} (%) | TPA | 85.1 | 67.8 | 50.2 | 45.0 | 94.8 | 89.0 | 68.8 | 91.4 | 91.3 | 78.4 | | |
| | | IPA | 8.0 | 32.9 | 37.0 | 1.0 | 5.0 | 16.9 | 31.2 | 4.8 | 4.8 | 9.6 | | |
| | | TMA | 2.1 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 5.6 | | 2.0 | | 2.2 | 2.0 | | |
| | | PA | | | | 15.1 | 55.0 | | | 2.9 | | | | |
| | | ADA | | | | | | | | | | 10.0 | | |
| | 合計 | | 105.1 | 102.7 | 104.2 | 102.9 | 105.4 | 105.9 | 103.1 | 99.1 | 98.4 | 100.0 | | |
| | アルコ ^{c)} 成分 ^{c)} (%) | EG | 47.0 | 38.5 | 34.3 | 29.9 | 42.5 | 43.3 | 52.5 | 39.8 | 37.6 | 40.2 | | |
| | | NPG | 53.0 | 61.6 | 65.7 | 70.1 | 57.6 | 58.7 | 16.4 | 60.2 | 62.5 | 57.8 | | |
| | | BAEO | | | | | | | 31.1 | | | 2.0 | | |
| | | BD | | | | | | | | | | | | |
| | 合計 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | |
| 酸 値(mgKOH/g) | | | 31.0 | 22.6 | 32.5 | 24.0 | 43.0 | 35.1 | 19.7 | 9.8 | 7.3 | 18.3 | | |
| 重量平均分子量 | | | 10,000 | 13,500 | 10,300 | 19,800 | 10,800 | 8,800 | — ^{a)} | 11,000 | 11,500 | 11,000 | | |
| 相 対 粘 度 | | | 1.29 | 1.33 | 1.34 | 1.33 | 1.30 | 1.18 | 1.57 | 1.30 | 1.31 | 1.34 | | |
| ガラス転移温度(°C) | | | 68 | 63 | 43 | -18 | 65 | 65 | 48 | 65 | 65 | 52 | | |

a) TPA: テレフタル酸, IPA: イソフタル酸, TMA (A) : (無水)トリメリット酸, PA (A) : (無水)フタル酸, ADA: アジビン酸, EG: エチレングリコール, NPG: ネオベンチルグリコール, BAEO: 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン, BD: 1, 4-ブタンジオール

b)仕込み時の全酸成分に対するモル%

c) THFに完全に溶解しないため、測定できず

【0072】(ポリエステル樹脂水分散体の製造)

実施例1～12及び比較例1～7

以下に示した条件に従って、ポリエステル樹脂水分散体を得た。但し、比較例4～7は(d)ジェット粉碎工程を施していない。使用したポリエステル樹脂及び製造条件、得られた水分散体の評価結果を表2、3に示す。いずれの場合も、[処理(a)]を経て得られた水分散体は、[処理(b)]に供する際に濾過等のいかなる処理も行わなかったが、粗大粒子の含有率がポリエステル樹脂の仕込み量に対して5重量%以下であることを次的方法に依って確認した。すなわち、300メッシュのステンレス製フィルター(線径0.035mm、平織)で濾過してフィルター上に残った粗大粒子の重量を乾燥後に求めた。

【0073】[処理(a)]

(a)分散工程、(b)加熱工程、(b)水性化工程及び必要ならば冷却工程を含む)

a-1: ジャケット付きの5Lガラス容器を備え、しかも装着時にはこれが密閉状態となる複合型攪拌機(特殊機化工業(株)製、T. K. Combimix 3M-5)を用いて、ガラス容器に、ポリエステル樹脂900g、エチレングリコール-n-ブチルエーテル150g、該ポリエステル樹脂中に含まれる全カルボキシル基量の1.1倍当量に相当するN, N-ジメチルエタノ

ールアミン(以下、DMEA)及び蒸留水1920gを投入し、高速剪断型の攪拌翼(ホモディスペー)を6,000rpm、アンカミキサーを15rpmで攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物の沈澱は認められず、完全浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保った10分後にジャケットに熱水を通り、加熱した。そして系内温度が60°C、或いは該ポリエステル樹脂のガラス転移温度のうちの高い方の温度に達したところで高速剪断型攪拌翼を7,000rpmとし、系内温度を73～75°Cに保ってさらに30分間攪拌し、乳白色の均一な水分散体を得た。そしてジャケット内に冷水を流して上記攪拌翼の回転を4,000rpmとして室温まで冷却した。

【0074】a-2: 前記装置を用いて、ガラス容器に、ポリエステル樹脂900g、3-メトキシブタノール240g、該ポリエステル樹脂中に含まれる全カルボキシル基量の1.2倍当量に相当するトリエチルアミン(以下、TEA)及び蒸留水1845gを投入してa-1と同じ条件で処理した。

a-3: 前記装置を用いて、ガラス容器に、ポリエステル樹脂900g、n-ブタノール95g、該ポリエステル樹脂中に含まれる全カルボキシル基量の1.15倍当量に相当するDMEA及び蒸留水1970gを投入してa-1と同じ条件で処理した。但し、水性化工

程は15分とした。

a-4: エチレングリコール-n-ブチルエーテルの代わりにエチレングリコールエチルエーテルを用いる以外はa-1と同じ条件で処理を施した。

a-5: 蒸留水の代わりにポリビニルアルコール(ユニチカ(株)製、「ユニチカポバール」050G)0.35重量%水溶液を用いる以外はa-1と同じ条件で処理を施した。

【0075】[処理(b)]

ジェット粉碎工程

b-1: 流体を高圧で衝突板に噴出させる工程に直結して冷却工程(二重配管で5℃以下の冷水が循環)が設けられたA. P. V. GAULIN社製、「ホモジナイザー」15MR-8TAを用いて、700kg/cm²で1回処理した。なお、処理液は冷却工程通過後に室温以下に冷却されていることが確認された。

b-2: 前記b-1で用いた装置を使用して、500kg/cm²で連続して3回処理した。この際も、処理液は冷却工程通過後に室温以下に冷却されていることが確認された。

b-3: ナノマイザー(株)製、「ナノマイザーPE-N」を用いて、流速250m/minの条件で処理した。なお、処理液は、ジャケット付きでジャケット内を冷水が循環しているガラス容器に払い出し、緩やかに攪拌を行うことで十分に冷却した。

【0076】なお、[処理(b)]を経て得られた分散体([処理(b)]を行わない場合には、[処理(a)]で得られた分散体)は、いずれも300メッシュのステンレス製フィルター(線径0.035mm、平織)で濾過した後に、各種の評価を行った。但し、分散体X-16、17については、粗大粒子の残存率がそれぞれ3.8及び4.5重量%に達し、濾過後もなお、粗大粒子の存在が目視及び指触で確認された。他の分散体については、フィルター上には粗大粒子はほとんど認められなかった。

【0077】比較例8

ポリエステル樹脂A-9を条件a-1~a-3に従って処理したが、いずれの場合も水性化工程を120分まで延長しても前記の方法で求められる粗大粒子量を10重量%以下にできなかった。そして、これらを条件b-1に従って[処理(b)]に供したが、流路が目詰まりを起こし円滑に作業ができず、均一な分散体を得ることはできなかった。

【0078】比較例9

比較例1において、条件b-1の代わりにb-2で処理(b)を行ったところ、処理中に流動性をほとんど失うほどの増粘現象が観測された。

【0079】比較例10及び11

実施例5において、[処理(a)]の水性化工程を45分に延長し、その後に系を徐々に減圧状態にしてn-ブ

タノールの含有率が0.5重量%未満になるようストリッピングを行った。ただし、工程中に著しく増粘しないよう蒸留水を加えながら行った。そして、冷却工程に供した後に、条件b-1で処理(b)を行ったところ、多量の沈殿を含む分散体を得た(比較例10)。一方、n-ブタノールの添加量を380g(全仕込み量の11.6重量%)として条件a-3に従って[処理(a)]を行い、これを条件b-1に従って処理したところ、著しい増粘現象が認められた(比較例11)。

【0080】比較例12

エチレングリコール-n-ブチルエーテルの添加量を400g(全仕込み量の12.3重量%)とする以外は実施例6と同じ条件で分散体X-20を得た。該分散体の特性の評価結果を表3に示す。

【0081】比較例13

実施例2において、[処理(a)]の水性化工程を10分としたところ、粗大粒子の含有率がポリエステル樹脂に対して11.2重量%の分散体を得た。そしてこれを条件b-1に従って処理したところ、粗大粒子の含有率が1.4重量%(ポリエステル樹脂に対して)、光透過率4.2%の分散体を得た。該分散体は、貯蔵安定性に劣り、35℃での貯蔵中に3日で増粘し、7日で固化した。

【0082】実施例13及び比較例14~15

ポリエステル樹脂A-8を用いて、条件a-3に従って処理を行ったところ、粗大粒子の含有率がポリエステル樹脂に対して6.8重量%の分散体を得た。そこで、次に同じ条件で水性化工程まで行い、連続してb-3の条件に従ってジェット粉碎を施し、粗大粒子の含有率が0.9重量%(ポリエステル樹脂に対して)の分散体X-21を得た。一方、ポリエステル樹脂A-8を用いて条件a-3に従って処理(a)を行ったが、水性化工程を120分に延長しても前記の粗大粒子含有率は4.6重量%迄しか低減しなかった(比較例14)。また、n-ブタノールの添加量を150g、蒸留水の添加量を1915gとしてa-3の処理を施したところ、前記の粗大粒子含有率は2.6重量%迄、低減した(比較例15)。しかし、得られた分散体の評価結果を表2、3に示すが、[処理(b)]を行っていない分散体X-22、23はいずれも静置後、僅か数時間で相分離が確認され、貯蔵安定性等に劣るものであった。

【0083】比較例16~17

実施例10において、[処理(b)]の圧力を80kg/cm²に変更したところ、流路に粗大粒子が目詰まりを起こして予想よりも固形分濃度の低い分散体しか得られなかった(比較例16)。一方、[処理(b)]において、冷却工程を設けなかったところ、最終的に得られた分散体は95℃まで加熱されており、ゲル状物が発生していた(比較例17)。

【0084】

【表2】

| | | 実施例 | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| ポリエスチル樹脂分散体 | X-1 | X-2 | X-3 | X-4 | X-5 | X-6 | X-7 | X-8 | X-9 | X-10 | X-11 | X-12 | X-21 | |
| ポリエスチル樹脂 | A-1 | A-1 | A-1 | A-2 | A-2 | A-3 | A-4 | A-7 | A-7 | A-8 | A-10 | A-10 | A-8 | |
| 【処理(a)】条件 | a-1 | a-2 | a-4 | a-1 | a-3 | a-1 | a-1 | a-2 | a-2 | a-2 | a-1 | a-3 | a-3 | |
| 【処理(b)】条件 | b-1 | b-1 | b-1 | b-2 | b-3 | b-1 | b-1 | b-2 | b-2 | b-2 | b-3 | b-2 | b-3 | |
| 水分散体の特性 | 固形分濃度(wt%) | 30.7 | 30.8 | 30.6 | 30.3 | 30.5 | 30.3 | 31.0 | 30.1 | 31.6 | 31.3 | 30.8 | 31.3 | 31.0 |
| | 光透過率(%) | 23 | 28 | 12 | 40 | 33 | 65 | 18 | 16 | 28 | 15 | 45 | 21 | 17 |
| | 粘度(poise) | 2 | 2 | 1 | 1 | 3 | 6 | 5 | 1 | 5 | 1 | 3 | 1 | 2 |
| | 室温×60日後の外観変化 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |
| | 粘度(poise) | 3 | 2 | 10 | 1 | 2 | 10 | 2 | 0.8 | 7 | 1 | 3 | 3 | 3 |
| | 35°C×60日後の外観変化 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |
| | 粘度(poise) | 5 | 5 | 48 | 0.8 | 8 | 20 | 0.6 | 0.5 | 15 | 1 | 10 | 7 | 1 |
| 他成分との混合 | B-1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 安定性 | B-2 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | B-3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0085】

【表3】

| | | 比較例 | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|------|------|------|------|------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|--|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 12 | 14 | 15 | |
| ポリエスチル樹脂分散体 | X-13 | X-14 | X-15 | X-16 | X-17 | X-18 | X-19 | X-20 | X-22 | X-23 | | |
| ポリエスチル樹脂 | A-5 | A-5 | A-6 | A-1 | A-7 | A-1 | A-3 | A-3 | A-8 | A-8 | | |
| 【処理(a)】条件 | a-2 | a-3 | a-3 | a-1 | a-2 | a-5 | a-5 | a-1 ¹⁾ | a-3 ¹⁾ | a-3 ¹⁾ | | |
| 【処理(b)】条件 | b-1 | b-1 | b-3 | — | — | — | — | b-1 | — | — | | |
| 水分散体の特性 | 固形分濃度(wt%) | 30.0 | 30.8 | 31.0 | 28.9 | 28.7 | 30.4 | 30.9 | 28.0 | 28.8 | 29.3 | |
| | 光透過率(%) | 90 | 58 | 42 | 0.9 | 0.5 | 2 | 3 | 88 | — ¹⁾ | — ¹⁾ | |
| | 粘度(poise) | 15 | 10 | 16 | 1 | 3 | 5 | 7 | 19 | 1 | 8 | |
| | 室温×60日後の外観変化 | 無 | 無 | 無 | 無 | 沈殿 | 無 | 無 | 増粘 | 沈殿 | 沈殿 | |
| | 粘度(poise) | 40 | 15 | 18 | 6 | — | 10 | 29 | — | 1 | — | |
| | 35°C×60日後の外観変化 | 増粘 | 無 | 無 | 沈殿 | 固化 | 無 | 増粘 | 増粘 | 沈殿 | 沈殿 | |
| | 粘度(poise) | — | 0.8 | 45 | — | — | 21 | — | — | — | — | |
| 他成分との混合 | B-1 | × | ○ | ○ | △ | × | ○ | △ | △ | △ | △ | |
| 安定性 | B-2 | △ | × | × | ×× | △ | × | × | △ | ×× | ×× | |
| | B-3 | △ | △ | △ | × | ×× | × | △ | △ | × | × | |

a)エチレングリコール-n-ブチルエーテルの添加量が400g

b)水性化工程が120分

c) n-ブタノール、蒸留水の添加量が、150g、1915g

d)相分離のため測定できず

【0086】実施例14～19及び比較例18～20
(塗膜の性能) 各種のポリエスチル樹脂分散体を前記B-1と固形分比で80/20となるように配合して、室温で30分攪拌した後、市販のティンフリースチール(板厚0.19mm)に乾燥膜厚が10μmになるよう

に均一に塗装して、180°Cで10分間、乾燥、焼き付けした。得られた塗膜の性能の評価結果を表4に示す。

【0087】

【表4】

| | | 実験例 | | | | | | 比較例 | | |
|------------------|--------|------|------|-------|-------|------|------|--------|-------|-------|
| | | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 18 | 19 | 20 |
| ポリエスチル樹脂水分散体 | X-1 | X-5 | X-6 | X-7 | X-9 | X-12 | X-14 | X-15 | X-18 | |
| 性 能 性 能 | 光沢 (X) | 94 | 94 | 92 | 93 | 96 | 95 | 90 | 88 | 85 |
| | 加工性 | 1T | 1T | 2T | 3T | 0T | 1T | 6T | >12T | 2T |
| | 鉛筆硬度 | 3H | 3H | 2H | 2H | 3H | 3H | H | 3H | |
| | 耐溶剤性 | >100 | >100 | 80~90 | 60~70 | >100 | >100 | 90~100 | 50~60 | 70~80 |
| | 耐熱水性 | 96 | 94 | 85 | 79 | 99 | 98 | <30 | 30~40 | <30 |

【0088】

【発明の効果】本発明のポリエスチル樹脂水分散体は、ジェット粉碎工程を経て製造されるので、保護コロイド作用を有する化合物を用いなくても貯蔵安定性に優れています。また、保護コロイド作用を有する化合物を用いないことで、これより形成される被膜は耐水性に優れています。しかも、ポリエスチル樹脂が本来有する優れた光沢、金属板への密着性、加工性、耐傷付き性、耐薬品性、耐候性、硬度等を兼ね備えています。さらに、本発明のポリエスチル樹脂水分散体は、ジェット粉碎工程を経て製造されるので、ポリエスチル樹脂の分子量分布を高度に制御しなくとも、また、前もって均一な微分散体を形成して

おかなくても、安定で均一な微分散体となっており、そのため、他成分との混合安定性にも優れ、有機溶剤の含有率を少ないものとすることができます。

【0089】また、従来のように【処理 (a)】のみによって均一なポリエスチル樹脂水分散体を得ようとすると、特に工業的に多量に生産する場合に水性工程に長時間を要することが問題となっていました。これに対して、本発明における【処理 (b)】、すなわち、ジェット粉碎工程を組み合わせることにより、トータルの生産時間を大幅に短縮することができ、ポリエスチル樹脂水分散体の性能ばかりでなく、経済性をも改善することができます。

フロントページの続き

(72) 発明者 徐 静華

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72) 発明者 白澤 大輔

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4J002 CF031 CF041 CF051 CF061
CF071 CF081 CF101 CF141
CF181 DF006 EC037 EC047
ED027 ED037 EE037 EH007
EH037 EH157 EL067 EL107
EN026 EN036 EP017 ET007
EU236 FD027 FD206 FD207
GH01 GJ01 GK02 GK04 HA06
4J038 DD061 DD071 DD081 DD111
DD121 DD131 DD141 GA06
JA19 JA20 JA21 JA26 JA33
JA34 JA56 JA62 JA68 JB13
JB18 KA06 MA02 MA08 MA10
NA19 PC02 PC04 PC08 PC10
4J040 ED021 ED031 HA126 HA216
HB03 HB05 HB09 HB10 HB19
HB30 HC22 JA03 KA24 KA31
LA05 LA06 LA07 NA10